シロドリシン類の集団的全合成

(中大理工) ○半澤凌平・不破春彦

Collective synthesis of cylindricines (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Ryohei Hanzawa, Haruhiko Fuwa

Cylindricines constitute a group of 11 marine alkaloids, isolated in the early 1990s by Blackman et al. from the ascidian *Clavelina cylindrica* off the coast of Tasmania. Meanwhile, we have recently developed stereoselective tandem synthesis of spirocyclic pyrrolidine derivatives bearing a quaternary carbon under gold catalysis. This reaction was applied to alkyne **1** for a rapid construction of spirocyclic pyrrolidine **2**, which represents an important intermediate in our total synthesis of (-)-lepadiformine A¹⁾. In this presentation, we will report on a collective total synthesis of cylindricines, by starting from spirocyclic pyrrolidine **2** as a single common intermediate.

Keywords : Tricyclic marine alkaloids; Tandem reaction; Hydroamination; Azaspirocycles; Gold catalysis

シロドリシン類は Blackman らのグループによりタスマニア沖で採取された海洋性被囊類 *Clavelina cylindrica* から単離された 11 種類のアルカロイドであり、スピロ環状アミンを含有する特徴的な三環性骨格を有している。類縁天然物としてレパジホルミン A やファシクラリンが知られており、これらは多くの有機合成化学者から合成標的として注目されてきた。我々は最近、カチオン性金錯体によるアルキンの分子内ヒドロアミノ化と生じたイミニウムイオンへのアリル化により第 4 級炭素を含むピロリジン誘導体を高収率かつ高立体選択的に得ることに成功した。さらに、本反応を分子内アリル化反応に応用することで得たスピロ環状ピロリジン誘導体 **2** を用いて(-)-レパジホルミン A の全合成を 12 LLS で達成したり¹⁾。本講演では、化合物 **2** を共通合成中間体としてシロドリシン A-H およびシロドリシン I, J の提出構造式の集団的全合成を達成したので報告する。

1) Yoshimura, A. Hanzawa, R. Fuwa, H., *Org. Lett.* **2022**, *24*, 6237–6241.